



Environnement  
Canada

Environment  
Canada

# Étude inter-laboratoires de contrôle de la qualité n° 26

Dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau

V. Cheam et K. I. Asplla

C.I.F



SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX N° 68

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES,  
RÉGION DE L'ONTARIO  
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX,  
BURLINGTON (ONTARIO) 1981

GB  
2429  
C27  
no. 68F

da



Environnement  
Canada

Environment  
Canada

# **Étude inter-laboratoires de contrôle de la qualité n° 26**

**Dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau**

**V. Cheam et K. I. Aspila**

**SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX N° 68**

***DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES,  
RÉGION DE L'ONTARIO  
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX,  
BURLINGTON (ONTARIO) 1981***

**Canada**

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1981

N° de cat. En 36-508/68F

ISBN 0-662-91388-4

# Table des matières

|   | Page |
|---|------|
| RÉSUMÉ . . . . .  | v    |
| ABSTRACT . . . . .  | v    |
| LISTE DES SYMBOLES . . . . .  | vii  |
| INTRODUCTION . . . . .  | 1    |
| CONCEPTION DE L'ÉTUDE . . . . .   | 1    |
| TRAVAIL DE LABORATOIRE . . . . .  | 2    |
| Produits chimiques . . . . .  | 2    |
| Préparation des échantillons . . . . .  | 2    |
| Analyse de l'arsenic et du sélénium . . . . .                                     | 2    |
| ÉVALUATION DES DONNÉES . . . . .  | 2    |
| RÉSULTATS DES ÉTUDES COMPARATIVES . . . . .                                       | 4    |
| Calculs de la teneur en sélénium . . . . .  | 4    |
| Calculs de la teneur en arsenic . . . . .   | 7    |
| Effet de matrice et interactions chimiques . . . . .                              | 10   |
| Fonctions de précision . . . . .  | 11   |
| CONCLUSIONS . . . . .   | 11   |
| REMERCIEMENTS . . . . .   | 12   |
| RÉFÉRENCES . . . . .  | 12   |
| AUTRES PUBLICATIONS DE RAPPORTS AU SUJET D'ÉTUDES<br>INTER-LABORATOIRES . . . . . | 12   |
| ÉTUDES INTER-LABORATOIRES PROJÉTÉES . . . . .                                     | 13   |
| APPENDICE – Liste des participants . . . . .                                      | 14   |

## Tableaux

|   |    |
|---|----|
| 1. Description des échantillons . . . . .   | 2  |
| 2. Dosage du sélénium (ppb, $\mu\text{g/L}$ ) . . . . .   | 3  |
| 3. Résultats du dosage du sélénium et notes des laboratoires, suivant les<br>techniques de classement de Youden . . . . . | 5  |
| 4. Résumé de l'évaluation du dosage du Se dans les échantillons 2-9 . . . . .   | 6  |
| 5. Dosage de l'arsenic (ppb, $\mu\text{g/L}$ ) . . . . .  | 8  |
| 6. Résumé de l'évaluation du dosage de l'As dans les échantillons 2-9 . . . . .   | 10 |

# Illustrations

|  | Page |
|--|------|
| Figure 1. Graphique des résultats des paires d'échantillons 2 et 3 de sélénium . . . . . | 4    |
| Figure 2. Graphique des résultats des paires d'échantillons 5 et 6 de sélénium . . . . . | 4    |
| Figure 3. Graphique des résultats des paires d'échantillons 8 et 9 de sélénium . . . . . | 5    |
| Figure 4. Graphique des résultats des paires d'échantillons 2 et 3 d'arsenic . . . . .   | 7    |
| Figure 5. Graphique des résultats des paires d'échantillons 5 et 6 d'arsenic . . . . .   | 7    |
| Figure 6. Graphique des résultats des paires d'échantillons 8 et 9 d'arsenic . . . . .   | 9    |

## Résumé

On a comparé dans trente laboratoires canadiens les méthodes de dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. Chacun des participants a analysé 10 échantillons d'eau à l'état naturel, d'eau enrichie en ces éléments et d'eau distillée, conservés avec 0,2 % de  $H_2SO_4$  dans des contenants de polyéthylène. La concentration des deux éléments s'étalait entre 0 à 1000  $\mu g/L$ . On a analysé les résultats regroupés par diverses méthodes statistiques dont la détermination des résultats aberrants, le traitement d'échantillons jumelés et la technique de rangement des données, en vue d'évaluer le travail des laboratoires et l'erreur systématique. La majorité des participants qui ont utilisé l'absorption atomique par atomisation des hydrides ont obtenu des données fiables. D'après les résultats, cette méthode serait préférée à la colorimétrie, à l'émission atomique et à l'absorption atomique à dispositif d'atomisation au graphite parce que sa sensibilité est bonne et que sa gamme de mesure correspond à l'intervalle de concentrations analysées.

## Abstract

An intercomparison study on the determination of arsenic and selenium in water is described. Thirty Canadian laboratories participated, and each analyzed 10 natural, spiked and distilled water samples preserved with 0.2%  $H_2SO_4$  in polyethylene containers. The concentration of both elements ranged from 0 to 1000  $\mu g/L$ . Pooled analytical data were assessed using several statistical analyses—which included outlying tests, paired sample treatments, and ranking technique—to determine laboratory performance and bias. The majority of participants using the atomic absorption technique via atomization of hydrides produced reliable results. Based on the data from this study, this technique was assessed to be preferable to colorimetry, atomic emission and atomic absorption using graphite atomizer because of its good sensitivity and its capability of analyzing the whole concentration range.

## Liste des symboles

$n$  Nombre des résultats utilisés pour calculer la moyenne d'un groupe ( $\bar{x}$ )

$\bar{x}$  Valeur moyenne,  $\bar{x} = \sum x_j / n$

$S$  Écart type,  $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$

$S_j$  Écart type de l'échantillon  $j$ ,  $j = 1 - 10$

$S_g$  Écart type utilisant la différence et la différence moyenne entre  $m$  paires de résultats

$$S_g = 0,886 \frac{\sum_{i=1}^m |d_i - d|}{m} \quad \text{où } d_i \text{ est la différence}$$

algébrique entre les résultats de l'échantillon  $j + 1$

$$\text{et l'échantillon } j, \text{ et } d = \frac{\sum_{i=1}^m |d_i|}{m}$$

$C.V.$  Coefficient de variation,  $C.V. = (S/\bar{x}) 100$

$R$  Les résultats étiquetés  $R$  sont statistiquement trop éloignés

# Étude inter-laboratoires de contrôle de la qualité n° 26

## Dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau

V. Cheam et K. I. Aspila

### INTRODUCTION

Les composés de l'arsenic, particulièrement les composés inorganiques trivalents, se sont révélés hautement toxiques.<sup>1</sup> Les émissions d'arsenic déclarées dangereuses pour la santé publique ont été réglementées par Environnement Canada et les nouvelles normes entraînent en vigueur vers le milieu de l'année 1980.<sup>2,3</sup> Bien que l'arsenic soit une substance cancérigène<sup>1</sup> pour l'appareil respiratoire et la peau, il semble avoir, tout comme l'élément analogue, le sélénium, une valeur nutritive en raison de sa capacité de transférer des électrons.<sup>4</sup> L'arsenic et le sélénium sont donc des éléments intéressants à étudier. Cette étude comparative a été effectuée lorsque plusieurs laboratoires ont répondu à notre questionnaire et ont exprimé leur désir de participer à une étude comparative sur la teneur en arsenic et en sélénium de l'eau.

Récemment, Dreesen *et al.*<sup>5</sup> ont rapporté dans une étude comparative que la matrice complexe de l'échantillonnage est la cause principale de la disparité des résultats de l'arsenic, du molybdène et en particulier du sélénium. Ils signalent aussi que certaines techniques de production d'hydrures étaient inappropriées ne permettant pas de produire une quantité suffisante d'hydrures, spécialement les arsines, et que ce fait pourrait être dû à une libération incomplète d'hydrures des générateurs et à des interactions de substances inorganiques. Les données recueillies lors des analyses de l'arsenic et du sélénium, à partir des techniques de production d'hydrures, semblent indiquer que les interactions chimiques jouent un rôle plus important qu'on ne le croyait.

C'est pourquoi nous nous empressons de communiquer cette étude comparative qui montre que la majorité des laboratoires utilisant la spectrométrie d'absorption atomique pour quantifier l'arsenic et le sélénium au moyen de la production d'hydrures par divers appareils, peuvent effectuer de façon précise l'analyse des deux éléments dans plusieurs échantillons d'eau, stabilisés avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 %.

### CONCEPTION DE L'ÉTUDE

Pour répondre aux exigences des différents laboratoires désirant participer à cette étude, une gamme étendue de concentrations d'As et de Se, soit de 0 à 1000 µg/L, a été préparée, afin d'englober toutes les limites de détection spécifiées ou les concentrations les plus basses que les laboratoires rapportent régulièrement. Étant donné que la plupart des limites de détection se situent en dessous de 50 µg/L (ppb)\*, l'étude était conçue pour obtenir plus d'échantillons dont les concentrations se situaient au-dessous de 50 ppb qu'en dessus, soit sept au-dessous et trois au-dessus.

Le but de cette étude était de découvrir la capacité et la compatibilité des laboratoires participants. On a fait une comparaison entre le rendement, les erreurs systématiques et les méthodes des laboratoires. L'étude a servi aussi à traiter les résultats de chaque échantillon pris individuellement, puis confronté avec les résultats d'un autre échantillon ayant une composition et une concentration similaires à trois niveaux différents (2, 10 et 60 ppb—tableau 1), et enfin, combiné aux résultats de tous les échantillons. Les trois niveaux choisis étaient plus élevés que les 3 catégories générales des limites de détection (1, 5 et 50 µg/L),\* ce qui a permis à la plupart des laboratoires de participer à au moins une étude significative de paires d'échantillons. Youden<sup>6</sup> a démontré que la technique des échantillons jumelés est statistiquement préférable à l'analyse répétée deux fois et que les résultats portés sur graphiques sont faciles à interpréter.

La valeur de référence pour chacun des échantillons 2-9 est égale à la somme de la valeur de l'échantillonnage (à partir de l'échantillon 2) et de l'ajout dosé. Avant la distribution, nous avons déterminé les concentrations de l'échantillonnage pour le Se: 1,12 ppb et pour l'As: 1 ppb. Mais la médiane fut utilisée dans l'échantillon 2 en tant que valeur représentative pour calculer les erreurs et les récupérations.

\*ppb = parties par milliard ou µg/L = microgramme par litre



Tableau 1. Description des échantillons\*

| Échantillon | Contenu                              | Concentration ( $\mu\text{g/L}$ ) |
|-------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1           | Blanc (eau distillée)                | 0                                 |
| 2           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x                                 |
| 3           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x + 1,0                           |
| 4           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x + 5,0                           |
| 5           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x + 10,0                          |
| 6           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x + 11,0                          |
| 7           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x + 30,0                          |
| 8           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x + 60,0                          |
| 9           | Eau de Hamilton Harbour & ajout dosé | x + 66,0                          |
| 10          | Concentré (eau distillée)            | 1000 d'As et de Se                |

\* L'ajout dosé mélangé à l'eau de Hamilton Harbour avait été préparé de façon à contenir des concentrations égales d'arsenic et de sélénium.

Toutes les solutions avaient comme stabilisant du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,2 % (v/v).

D'après ses analyses, l'Institut avait une valeur pour  $x = 1,12 \mu\text{g}$  de Se par litre et de  $1 \mu\text{g}$  d'As par litre.

## TRAVAIL DE LABORATOIRE

### Produits chimiques

Le dioxyde de sélénium,  $\text{SeO}_2$  (ultra-pur, lot n° 021077) et le pentoxyde d'arsenic,  $\text{As}_2\text{O}_5$  (anhydre, ultrapur, lot n° 060976) ont été achetés chez Ventron Corp., Alfa Products, et utilisés pour la préparation des concentrés à 1000 mg/L, stabilisés par une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,2 % (v/v) (« Réactif analyse Baker »).

### Préparation des échantillons

Tous les contenants ont été plongés dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10 % toute la nuit et puis dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,2 % pendant plusieurs semaines avant leur utilisation.

On a préparé cent litres d'un concentré intermédiaire contenant de l'As et du Se à 1000  $\mu\text{g/L}$  dans un baril en polyéthylène de 112 L (25 gal), en diluant convenablement les solutions avec de l'eau distillée désionisée. Ce concentré ainsi que tous les échantillons à doser ont été stabilisés avec une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,2 %. L'échantillon 1 était de l'eau distillée désionisée, prise à partir des 112 L utilisés pour le concentré. L'échantillon 2 provenait des 225 L (45 gal) d'eau de Hamilton Harbour qui avaient servi à préparer les échantillons 3-9. On a préparé ces sept

autres échantillons en ajoutant la quantité appropriée de concentré à 30 L d'eau de Hamilton Harbour pour arriver aux concentrations indiquées dans le tableau 1. Puis, les échantillons ont été subdivisés en bouteilles de polyéthylène de 250 mL. Quelques participants, sur demande, ont utilisé des volumes plus importants, soit 1 L ou 2 L.

### Analyse de l'arsenic et du sélénium

Chaque participant pouvait choisir ses méthodes analytiques mais a reçu la consigne de prendre le concentré (échantillon 10) comme étalon, contenant 1000  $\mu\text{g}$  d'As et de Se par litre et de l'utiliser pour établir la courbe d'étalonnage pour l'analyse des échantillons 1-9. Ce procédé permet d'éliminer les erreurs systématiques normalement causées par l'utilisation de différents témoins. Puis, on a demandé à chaque laboratoire de prendre l'échantillon concentré 10 comme inconnue et de déterminer sa concentration en double en utilisant ses propres témoins.

Puisque l'étude couvrait un intervalle de concentrations aussi vaste, il était presque certain qu'aucun participant n'avait déjà rencontré l'un ou l'autre des extrêmes dans ses analyses courantes. Par conséquent, espérant pouvoir expliquer les résultats divergents, on a demandé aux laboratoires de donner leurs limites de détection et, le cas échéant, le facteur de dilution ou de concentration pour chaque échantillon avant qu'il ne soit analysé. Effectivement, plusieurs échantillons ont été dilués avant l'analyse et quelques laboratoires ont dû diluer 10 fois l'échantillon 9 contenant 66  $\mu\text{g/L}$ .

De plus, on a demandé aux participants de décrire brièvement leur méthodologie. En gros, les méthodes analytiques peuvent être regroupées comme suit: (a) les techniques de génération d'hydrures qui se rapportent aux dosages par absorption atomique d'hydrures générés par divers appareils; (b) la colorimétrie qui se rapporte aux dosages spectrophotométriques des ions complexes colorés d'arsenic et de sélénium; (c) les dosages par absorption atomique utilisant un dispositif d'atomisation à four au graphite (HGA); les analyses d'émissions atomiques utilisant un spectrophotomètre d'émission de plasma d'argon à couplage inductif (ICAP).

Une période d'un mois et demi a été accordée aux participants pour compléter les analyses.

## ÉVALUATION DES DONNÉES

Toutes les données recueillies sont résumées dans les tableaux 2 et 5 et elles sont traitées selon trois processus d'évaluation, ce qui permet d'évaluer sûrement le rende-

Tableau 2. Dosage du sélénium (ppb, µg/L)

| Code du labo* | Code de la méthode† | Limite de détection (du labo)‡ | Échantillons § |             |             |             |           |             |           |            |             |          |          |
|---------------|---------------------|--------------------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|-------------|----------|----------|
|               |                     |                                | 1              | 2           | 3           | 4           | 5         | 6           | 7         | 8          | 9           | 10       |          |
| 01            | Hydrures            | 0,5                            | <0,5           | 1,4         | 2,6         | 6,4         | 12,6      | 12          | 31        | 59         | 72          | 960      | 980      |
| 04            | Hydrures            | 0,20                           | <0,2           | 1,10        | 2,00        | 6,00        | 10,9      | 12,0        | 32,5      | 60,0       | 67,0        | —        | —        |
| 09            | Hydrures            | 0,10                           | <0,1           | 1,4         | 2,4         | 6,3         | 12        | 12          | 30        | 61         | 68          | 945      | 1000     |
| 14            | Hydrures            | 0,1                            | <0,1           | 1,2         | 2,3         | 6,5         | 11        | 13          | 30        | 60         | 70          | 1000     | 980      |
| 19            | Hydrures            | 0,2                            | <0,2           | 1,3         | 2,1         | 6,6         | 12        | 12          | 34        | 56         | 62          | 1000     | —        |
| 47            | Hydrures            | 1,0                            | <1             | 1           | 2           | 6           | 12        | 14          | 39        | <u>76</u>  | <u>91R</u>  | 1000     | 840      |
| 47d           | Hydrures            | 1,0                            | <1             | <1          | <u>1R</u>   | 5           | 11        | 12          | 30        | <u>60</u>  | <u>62</u>   | 1000     | 948      |
| 50            | Hydrures            | 1,0                            | 0              | 0,9         | 2,1         | 6,3         | 11,1      | <u>8,2R</u> | 29,1      | 60,2       | 68,2        | 1045     | 1075     |
| 51a           | Hydrures            | 2,0                            | <2             | <2          | 2           | 7           | 10        | 13          | 34        | 61         | 71          | 1000     | —        |
| 51b           | Hydrures            | 0,2                            | <0,1           | 1,2         | 2,4         | 6,2         | 10,8      | 12,2        | 34        | 61         | 70          | 1060     | 1050     |
| 51c           | Hydrures            | 0,1                            | <0,1           | 1,1         | 2,4         | 5,9         | 11,5      | 12,8        | 31,5      | 65         | 74          | 950      | 950      |
| 57            | Hydrures            | 1,0                            | 2,6            | <u>3,6R</u> | <u>4,6R</u> | <u>8,6R</u> | 13,3      | 14,8        | 35        | 63         | 67,6        | 1000     | 1017     |
| 74            | Hydrures            | 1000                           | <100           | <100        | <100        | <100        | <100      | <100        | <100      | <100       | <100        | 1000±500 | 1000±500 |
| 87            | Hydrures            | 0,5                            | 0,5            | 1,5         | 2,6         | <u>7,8</u>  | 13,5      | 14          | 40,0      | <u>75</u>  | 75          | 1000     | —        |
| 89            | Hydrures            | 1,0                            | <1,0           | 1,5         | 2,1         | <u>6,6</u>  | 11        | 11          | 29        | 61         | 64          | 1050     | 950      |
| 90            | Hydrures            | 10                             | <5             | <5          | <5          | 5,6         | 10,7      | 11,4        | 29,1      | 58,9       | 67,5        | 1080     | —        |
| 52E           | Couleur             | 5,0                            | <5             | <u>5</u>    | <u>8</u>    | <u>10</u>   | 11        | <u>15</u>   | 35        | 61         | <u>80</u>   | 1000     | 995      |
| 58            | Couleur             | 1,0                            | <1             | <1          | <u>2</u>    | <u>5</u>    | <u>3R</u> | <u>4R</u>   | <u>23</u> | <u>48</u>  | <u>67</u>   | 918      | 868      |
| 10            | Plasma              | 50                             | <50            | <50         | <50         | <50         | <50       | <50         | <u>48</u> | <u>86R</u> | <u>101R</u> | 1030     | —        |
| 15            | HGA                 | 50                             | <50            | <50         | <50         | <50         | <50       | <50         | <50       | <50        | <50         | 1100     | 900      |

|                                   | Échantillons § |      |      |      |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                   | 1              | 2    | 3    | 4    | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| Valeurs de référence, ppb         | 0              | 1,25 | 2,25 | 6,25 | 11,25 | 12,25 | 31,25 | 61,25 | 67,25 | 1000  |
| Valeurs médianes, ppb             | —              | 1,25 | 2,1  | 6,3  | 11,05 | 12,0  | 31,25 | 61,0  | 68,2  | 1000  |
| $\bar{x}$ , Valeurs moyennes, ppb | —              | 1,24 | 2,23 | 6,21 | 11,56 | 12,59 | 31,95 | 61,57 | 68,35 | 990,2 |
| S, Écarts types, ppb              | —              | 0,20 | 0,23 | 0,71 | 0,99  | 1,08  | 4,12  | 6,54  | 3,84  | 59,51 |
| C.V., Coefficient de variation    | —              | 16,1 | 10,3 | 11,4 | 8,6   | 8,6   | 12,9  | 10,6  | 5,6   | 6,0   |
| Erreur moyenne, ppb               | —              | —    | 0,02 | 0,04 | 0,31  | 0,34  | 0,70  | 0,32  | 1,10  | 9,81  |
| Erreur moyenne relative (%)       | —              | —    | 0,9  | 0,6  | 2,8   | 2,8   | 2,2   | 0,5   | 1,6   | 1,0   |
| Récupération (%)                  | —              | —    | 99   | 99   | 103   | 103   | 102   | 101   | 102   | 99    |

\* Laboratoire 47—Échantillons analysés tels quels, Laboratoire 47d—Échantillons analysés traités, Laboratoire 52E—Les résultats du laboratoire 52 sont des résultats expérimentaux seulement.

† «Couleur» réfère au dosage colorimétrique des ions complexes de sélénium dans la solution. «Hydrures» réfère au dosage par absorption atomique de séléniures d'hydrogène gazeux générés par divers dispositifs. «HGA» = four au graphite.

‡ Le chiffre donné représente la concentration la plus basse en ppb rapportée couramment par chaque laboratoire.

§ Les résultats étiquetés R sont des résultats trop éloignés. Les résultats extérieurs à l'intervalle  $\bar{x} \pm 2S$  sont soulignés.

ment et la capacité de chaque participant. Tout d'abord, on analyse chaque échantillon pour déterminer les résultats individuels inacceptables et trop éloignés, puis on évalue des paires d'échantillons pour déterminer les paires inacceptables, et enfin, on évalue tout l'ensemble des échantillons selon une technique de classement,<sup>6</sup> afin d'éliminer les laboratoires dont les résultats sont trop éloignés. Nous croyons que ce processus d'évaluation combiné permet d'établir équitablement la capacité de chaque participant et que de cette façon, il répond convenablement à la question que les chefs de laboratoire se posent souvent: «Comment se classe mon laboratoire?»

Avant que la médiane, la moyenne et autres statistiques aient été calculées, les données suivantes ont été rejetées:

- les données dites expérimentales seulement;
- puisque'il y a une gamme étendue de concentrations de même qu'un large éventail de limites de détection et étant donné que quelques laboratoires ont rapporté des résultats inférieurs à leurs limites de détection, les données suivantes sont considérées comme des données expérimentales seulement: II

s'agit des données relatives aux échantillons dont les valeurs de référence sont nettement inférieures aux limites de détection spécifiées. Par exemple, si la limite de détection ou si la concentration la plus basse qu'un laboratoire rapporte couramment est de 10  $\mu\text{g/L}$ , ses données pour les échantillons 1-4, dont les valeurs de référence sont 0-5  $\mu\text{g/L}$ , sont considérées comme données expérimentales seulement;

- c) les données étiquetées R et qu'on a déterminées statistiquement comme étant trop éloignées.<sup>7</sup>

On détermine les médianes après les étapes a et b, tandis qu'on détermine les autres statistiques après l'étape c. Les critères d'acceptabilité de Greenberg,<sup>8,9</sup> tout comme ceux qu'on a adaptés à partir de ces derniers, ont permis de déterminer les résultats inacceptables individuels ou par paires. On a effectué le classement à partir des données brutes des échantillons 4 à 9 pour éviter de prendre en compte les nombreux résultats insatisfaisants, des échantillons 2 et 3.

## RÉSULTATS DES ÉTUDES COMPARATIVES

### Calculs de la teneur en sélénium

Tous les résultats portant sur la teneur en sélénium sont indiqués au tableau 2, avec la valeur médiane, la valeur moyenne, l'écart type, le coefficient de variation, l'erreur moyenne, l'erreur moyenne relative et les valeurs de récupération. Une fois l'évaluation des résultats de chaque

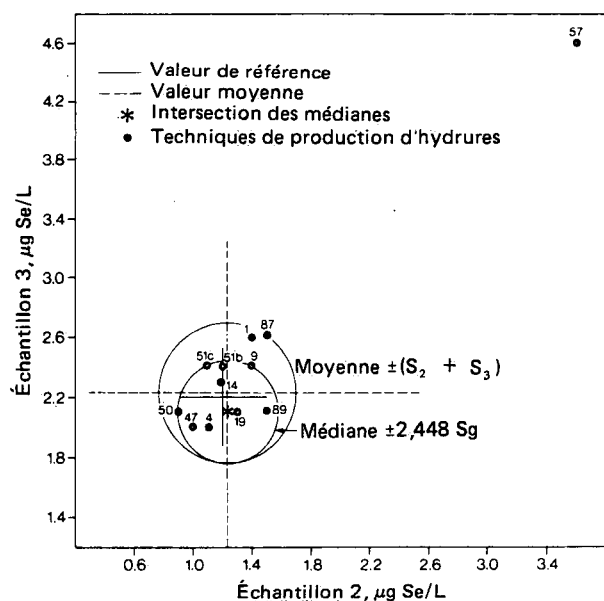


Figure 1. Graphique des résultats des paires d'échantillons 2 et 3 de sélénium.

échantillon complétée, les résultats analytiques éloignés sont étiquetés R, et ceux qui sont inacceptables (c'est-à-dire à l'extérieur de la marge des écarts types moyens de  $\pm 2$ )<sup>8,9</sup> sont soulignés.

Les résultats sont ensuite soumis par paires à une évaluation graphique (figures 1-3). Greenberg *et al.*<sup>8</sup> définissent les critères d'acceptabilité des résultats à partir des médianes et de l'écart type de chaque paire de résultats. Cet écart type, représenté ici par  $S_g$ , est calculé à partir de la différence et de la différence moyenne entre les résultats de chaque paire. Les points situés à l'extérieur du cercle qui a pour centre l'intersection des médianes et pour rayon 2,488  $S_g$  sont considérés comme inacceptables. En appliquant cette définition à notre méthode, nous remarquons que les résultats considérés comme éloignés par les méthodes de Grubbs sont effectivement situés à l'extérieur des cercles—Labo 57 à la figure 1, Labos 50 et 58 à la figure 2 et Labos 47 et 10 à la figure 3. De plus, certains autres résultats considérés comme non éloignés sont également situés à l'extérieur des cercles—Labos 1 et 87 à la figure 1, Labos 57 et 87 à la figure 2 et Labos 58 et 87 à la figure 3. À partir de ces observations, la définition donnée par Greenberg semble plus précise que celle proposée par Grubbs, bien que l'un analyse des paires d'échantillons et l'autre, des échantillons simples.

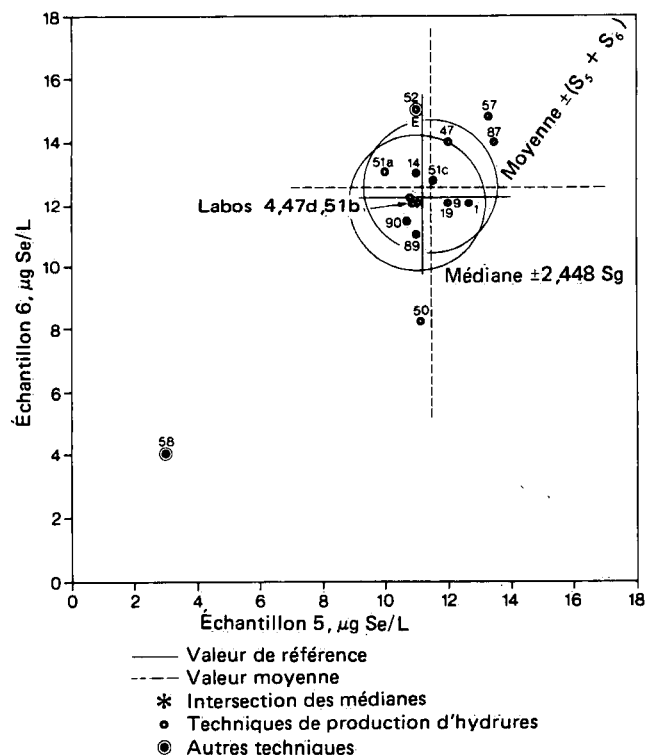


Figure 2. Graphique des résultats des paires d'échantillons 5 et 6 de sélénium.

Notions ice une tentative en vue d'adapter le critère d'acceptabilité des écarts types moyens de  $\pm 2$  à cette étude et de l'utiliser pour évaluer les paires de résultats. Comme les paires d'échantillons présentent en fait une concentration et une composition très semblables, il paraît raisonnable d'utiliser la moyenne de leurs écarts types donnée au tableau 2 comme écart type représentatif des deux échantillons. Cette moyenne, multipliée par 2, équivaut à la somme de la paire d'écarts types et sert de limite acceptable. Ainsi, si l'on trace un cercle dans chacune des figures 1 à 3 en prenant cette somme comme rayon et l'intersection des moyennes comme centre, on remarque que les nouveaux cercles sont en général un peu plus grands que les premiers, mais assez rapprochés des premiers. Autrement dit, le nombre de résultats acceptables augmente en proportion. Dans ce cas, deux résultats (Labos 1 et 87 à la figure 1) deviennent acceptables, alors que les résultats des figures 2 et 3 demeurent inchangés. Ainsi, l'utilisation de la somme des écarts types provenant de 2 échantillons très semblables comme critère d'acceptabilité semble permettre d'isoler les résultats inacceptables lorsqu'on les compare aux critères définis par Greenberg *et al.*<sup>8</sup> (tableau 4).

Les figures 1-3 permettent une comparaison visuelle entre les techniques de production d'hydrures (cercles pleins) et les autres. La figure 1 illustre seulement les données concernant les méthodes avec hydrures, car elles

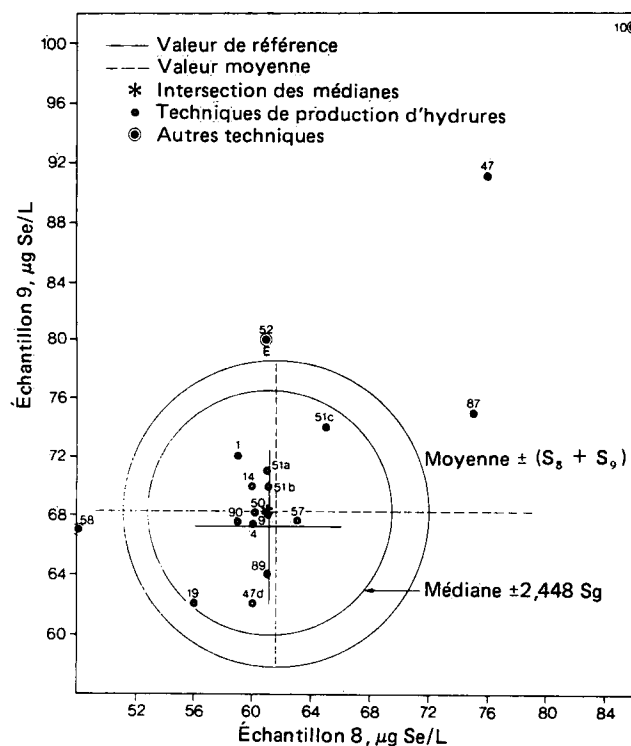


Figure 3. Graphique des résultats des paires d'échantillons 8 et 9 de sélénium.

sont les plus précises. Une paire sur 12 est considérée comme inacceptable. La figure 2 illustre aussi les méthodes n'utilisant pas d'hydrures; toutefois, ces deux méthodes se situent à l'extérieur de la limite acceptable si l'on tient compte que le Labo 52E est simplement expérimental et se situe presque dans la limite. D'autre part, 12 des 15 paires d'hydrures se situent à l'intérieur du cercle d'acceptabilité, indiquant ainsi que les techniques avec hydrures donnent de meilleurs résultats que les autres. La même observation s'applique à la figure 3 dans laquelle 3 paires sur 3 de non hydrures sont inacceptables par rapport à seulement 2 des 15 hydrures.

Ces données furent soumises à une autre évaluation selon une version légèrement modifiée du procédé de classement de Youden;<sup>6</sup> ainsi, on attribua le rang 1 au plus petit résultat analytique et le rang n aux plus grands résultats de chaque ensemble de n résultats. Vous trouverez à la référence 6 les règles concernant les résultats identiques et les valeurs critiques. Le tableau 3 donne le classement des résultats de chacun des échantillons 4 à 9, ainsi que le rendement d'ensemble des laboratoires. Les laboratoires dont le rendement dépasse la marge critique ou acceptable, dans ce cas-ci 20-88, sont considérés comme accusant des erreurs systématiques importantes. La note 94,5 du Labo 87 indique une erreur élevée, alors que la note 10 du Labo 58 indique une faible erreur. Une note située dans l'intervalle, mais près des limites 20 ou 88, indique que les résultats d'ensemble des échantillons 4-9 sont respectivement faibles ou élevés. Par exemple, le Labo 57 dont la note est de 83,5 semble avoir donné des résultats élevés, ce

Tableau 3. Résultats du dosage du sélénium et notes des laboratoires, suivant les techniques de classement de Youden<sup>6</sup>

| N° du labo | Résultats du dosage dans les échantillons 4-9 |     |      |      |    |      | Note du labo |
|------------|---|-----|------|------|----|------|--------------|
|            | 4   | 5   | 6    | 7    | 8  | 9    |              |
| 01         | 10  | 15  | 7    | 8    | 4  | 13   | 57           |
| 04         | 5,5   | 5   | 7    | 10   | 6  | 4,5  | 38           |
| 09         | 8,5   | 13  | 7    | 6    | 11 | 8    | 53,5         |
| 14         | 11  | 7,5 | 12,5 | 6    | 6  | 10,5 | 53,5         |
| 19         | 12,5  | 13  | 7    | 12   | 2  | 1,5  | 48           |
| 47         | 5,5   | 13  | 14,5 | 16   | 17 | 17   | 83           |
| 47d        | 1,5   | 7,5 | 7    | 6    | 6  | 1,5  | 29,5         |
| 50         | 8,5   | 10  | 2    | 3,5  | 8  | 9    | 41           |
| 51a        | 14  | 2   | 12,5 | 12   | 11 | 12   | 63,5         |
| 51b        | 7   | 4   | 10   | 12   | 11 | 10,5 | 54,5         |
| 51c        | 4   | 11  | 11   | 9    | 15 | 14   | 64           |
| 57         | 16  | 16  | 16   | 14,5 | 14 | 7    | 83,5         |
| 87         | 15  | 17  | 14,5 | 17   | 16 | 15   | 94,5*        |
| 89         | 12,5  | 7,5 | 3    | 2    | 11 | 3    | 39           |
| 90         | 3   | 3   | 4    | 3,5  | 3  | 6    | 22,5         |
| 52E        | 17  | 7,5 | 17   | 14,5 | 11 | 16   | 83           |
| 58         | 1,5   | 1   | 1    | 1    | 1  | 4,5  | 10*          |

\* Notes extérieures à la marge d'acceptabilité, 20-88

qui est exact (tableau 2). De plus, l'analyse des résultats éloignés et inacceptables résumés au tableau 4 confirme cette conclusion.

Il est à noter que le procédé de classement mentionné ci-dessus permet d'identifier surtout les erreurs systématiques des laboratoires mais pas nécessairement leur précision. Évidemment, un laboratoire pourrait présenter une note au milieu de la marge acceptable tout en obtenant certains résultats élevés et d'autres faibles. Toutefois, l'accent est mis sur l'existence d'erreurs importantes dans le cas de certains laboratoires; quant à leurs causes, elles ne peuvent être qu'hypothétiques. Il ne fait aucun doute que la différence des étalons ne saurait en être la cause, car chaque participant avait reçu instruction d'utiliser la même solution standard de concentré qui lui avait été fournie et qui avait servi à préparer les échantillons. L'erreur systématique élevée du Labo 87 peut avoir une double origine, selon le rendement acceptable de certains autres laboratoires utilisant des méthodes d'analyse analogues et ayant fourni le même type de renseignements par l'intermédiaire de notre questionnaire. Les causes possibles peuvent être la haute température de 1000°C du dispositif d'atomi- sation à tube de quartz et le type d'appareil de production d'hydrures, MHS-1. Par exemple, les Labos 1, 9 et 14 ont fait fonctionner le tube de quartz à 850°C et le Labo 90, à 750°C. De plus, les Labos 51b et 51c ont utilisé un générateur d'hydrures MHS-10, alors que le Labo 89 a

utilisé un Varian MLS-5. La faible erreur systématique du Labo 58 ne saurait venir de la méthode de dosage colorimétrique car le Labo 52E, utilisant une méthode analogue, a obtenu presque uniquement des résultats élevés (tableau 2) et, par le fait même, une note élevée de 83, voisine de la limite supérieure de 88.

Le tableau 4 présente un résumé des résultats de toutes les méthodes d'évaluation; la partie supérieure du tableau donne une liste des laboratoires présentant un ou plusieurs résultats douteux possibles, alors que la partie inférieure donne une liste des laboratoires dont tous les résultats sont considérés comme acceptables. Il est intéressant de noter que les dix participants de la partie inférieure ont tous utilisé des techniques avec des hydrures. Étant donné que seuls les laboratoires qui ont utilisé des méthodes avec hydrures ont obtenu un résultat d'ensemble acceptable, il apparaît que l'analyse par absorption atomique de Se et atomisation de sélénures d'hydrogène est une technique supérieure pour l'analyse des échantillons d'eau stabilisés avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 %. Toutefois, il faudrait pour que toute comparaison des méthodes soit valable qu'un nombre à peu près égal de laboratoires utilise chacune des méthodes. Dans cette étude, 15 méthodes utilisent des hydrures et, seulement 4 n'en utilisent pas (tableau 2).

Les résultats en double du concentré (échantillon 10) ne comptent aucune valeur éloignée et se comparent assez

Tableau 4. Résumé de l'évaluation du dosage du sélénium dans les échantillons 2-9

| N° du labo* | Méthode†    | Nombre de résultats divergents † dans les échant. 2-9 | Nombre de rés. ind. inacceptables dans les échant. 2-9 | Nombre de paires de rés. inacc. |                       | Note du labo (intervalle acceptable = 20-88) |
|-------------|-------------|---|--|---------------------------------|-----------------------|--|
|             |             |   |  | Greenberg <i>et al.</i> †       | Somme des écarts std. |  |
| 1           | H           | 0 sur 8   | 0 sur 8  | 1 sur 3                         | *0 sur 3              | 57   |
| 10          | NH, Plasma  | 2 sur 2   | 3 sur 3  | 1 sur 1                         | 1 sur 1               | données insuffisantes                        |
| 15          | NH, HGA     | -   | -  | 1 sur 1                         | 1 sur 1               | données insuffisantes                        |
| 47          | H           | 1 sur 8   | 2 sur 8  | 1 sur 3                         | 1 sur 3               | 83   |
| 50          | H           | 1 sur 8   | 1 sur 8  | 1 sur 3                         | 1 sur 3               | 41   |
| 52E         | NH, couleur | -   | 5 sur 8  | 3 sur 3                         | 3 sur 3               | 83   |
| 57          | H           | 3 sur 8   | 4 sur 8  | 2 sur 3                         | 2 sur 3               | 83,5   |
| 58          | NH, couleur | 2 sur 7   | 4 sur 8  | 2 sur 2                         | 2 sur 2               | 10   |
| 87          | H           | 0 sur 8   | 2 sur 8  | 3 sur 3                         | 2 sur 3               | 94,5   |
| 47d         | H           | 1 sur 8   | 1 sur 8  | 1 sur 3                         | 1 sur 3               | 29,5   |
| 4,9,14      | H           | 0   | 0  | 0                               | 0                     | 38, 53,5, 53,5                               |
| 19          | H           | 0   | 0  | 0                               | 0                     | 48   |
| 51a, 51b    | H           | 0   | 0  | 0                               | 0                     | 63,5 54,5                                    |
| 51c         | H           | 0   | 0  | 0                               | 0                     | 64   |
| 89,90       | H           | 0   | 0  | 0                               | 0                     | 39, 22,5                                     |
| 1‡          | H           |   |  |                                 |                       | 57   |

\* Les labos qui ont obtenu un ou plusieurs résultats douteux sont regroupés dans la partie supérieure du tableau et les laboratoires dont tous les résultats sont acceptables sont regroupés plus bas.

† H = techniques de production d'hydrures (par absorption atomique). N.H. = méthodes sans hydrures, autres que H.

‡ Tous les résultats rapportés par le Laboratoire 1 sont considérés comme acceptables, malgré une paire de résultats inacceptable, obtenue par la méthode de Greenberg *et al.*

bien, fournissant ainsi d'excellentes statistiques (tableau 2). À cette concentration élevée, tous les laboratoires semblent compatibles et aptes à fournir des données sûres. À l'autre niveau extrême de concentration, dans le cas du Se aussi bien que de l'As, aucune tentative d'évaluation des résultats de l'échantillon 1 (eau distillée) n'a été entreprise, la plupart de ceux-ci étant inférieurs aux valeurs prévues.

### Calculs de la teneur en arsenic

Le tableau 5 indique les données portant sur la teneur en arsenic et les statistiques calculées. Pour chaque exemple, les résultats analytiques considérés comme éloignés sont étiquetés R et ceux qui sont situés à l'extérieur des limites des deux écarts types sont soulignés. La figure 4 illustre les statistiques relatives aux échantillons 2 et 3, avec les limites d'acceptabilité qui sont définies et étudiées plus haut. Tout d'abord, il est clair que toutes les méthodes n'utilisant pas d'hydrures ne sont pas assez sensibles pour permettre l'analyse de faibles teneurs en arsenic, car les résultats se situent bien en dehors des cercles de limites. D'autre part, toutes les techniques de production d'hydrures sauf deux fournissent des résultats acceptables au niveau de 1 ppb. Tous les résultats inacceptables se situent dans le premier quadrant, principalement le long de la ligne de 45°, ce qui suppose l'existence d'erreurs systématiques (erreurs élevées) à la base de ces résultats élevés.<sup>6</sup>

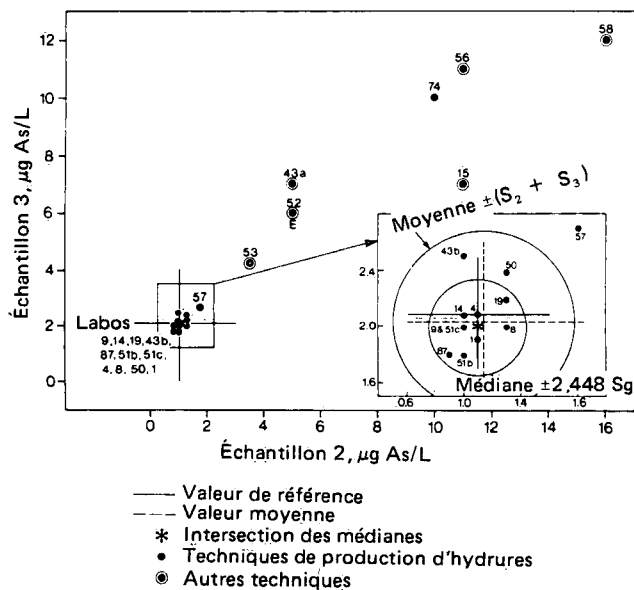


Figure 4. Graphique des résultats des paires d'échantillons 2 et 3 d'arsenic.

Les paires de résultats des Labos 43b et 50 sont inacceptables selon la définition qui utilise les médianes et Sg, mais seraient acceptables suivant notre évaluation par les moyennes et la somme des écarts types (figure 4).

La figure 5 illustre les 2 types de cercles des échantillons 5 et 6. Le cercle qui a pour rayon 2,448 Sg est légèrement plus grand que l'autre, mais les paires inacceptables sont les mêmes: Labos 58, 56, 52E, 43a, 46, 2 et 56E. Les points qui représentent ces laboratoires se situent dans les premier et troisième quadrants, ce qui indique l'existence de certaines erreurs systématiques produisant des résultats trop élevés ou trop faibles. Les méthodes n'utilisant pas d'hydrures donnent de meilleurs résultats à un dosage de 10 ppb d'As qu'à un dosage de 1 ppb; 4 paires sur 10 sont acceptables. Toutefois, toutes les paires d'hydrures sauf une sont acceptables, soit 18 sur 19.

À la figure 6 qui illustre une concentration d'As de 60 ppb, on note un meilleur rendement des techniques n'utilisant pas d'hydrures car 8 sur 11 se situent dans la limite acceptable définie par la somme des écarts types. Selon la définition de Greenberg, cependant, seulement 4 sur 11 seraient acceptables. De plus, 16 paires d'hydrures sur 19 sont acceptables, selon cette même définition.

Le procédé de classement mentionné et utilisé précédemment pour les résultats relatifs à la teneur en

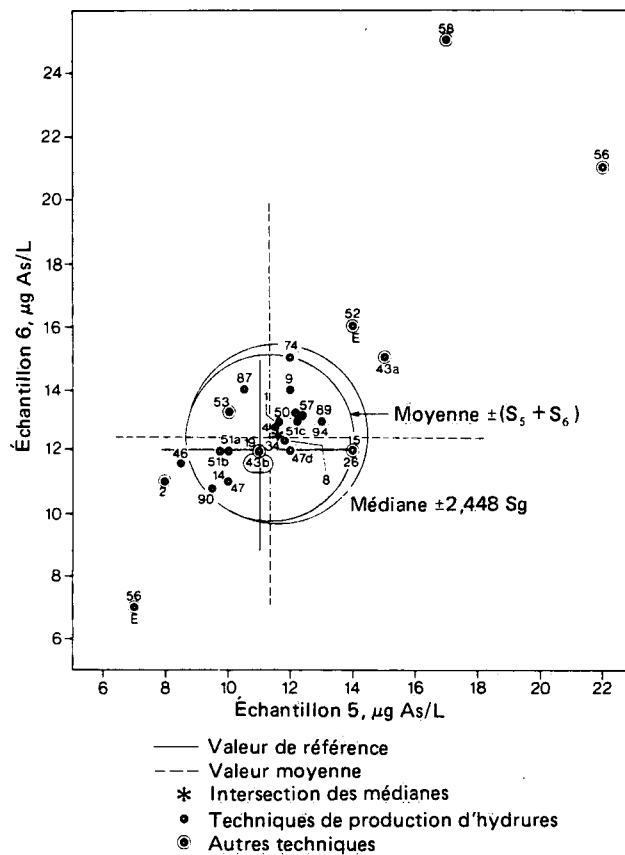


Figure 5. Graphique des résultats des paires d'échantillons 5 et 6 d'arsenic.

Tableau 5. Dosage de l'arsenic (ppb, µg/L)

| Code du labo* | Code de la méthode† | Limite de dét. (du labo)‡ | Échantillons § |                |             |            |            |             |             |           |             |         |        |
|---------------|---------------------|---------------------------|----------------|----------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-----------|-------------|---------|--------|
|               |                     |                           | 1              | 2              | 3           | 4          | 5          | 6           | 7           | 8         | 9           | 10      |        |
| 02            | Couleur             | 5                         | <5             | <5             | <5          | 6          | 8          | 11          | 28          | 50        | 63          | 920     | 940    |
| 15            | Couleur             | 20                        | ND             | <u>11</u>      | <u>7</u>    | 5          | 14         | 12          | <u>22</u>   | 57        | <u>44R</u>  | 925     | 950    |
| 43a           | Couleur             | 5                         | Nil            | <u>5</u>       | <u>7</u>    | 9          | <u>15</u>  | <u>15</u>   | 35          | 60        | 70          | 900     | 890    |
| 43b           | Couleur             | 1                         | Nil            | 1              | 2,5         | <u>7</u>   | <u>11</u>  | 12          | -           | -         | -           | -       | -      |
| 52E           | Couleur             | 5                         | <5             | <u>5</u>       | <u>6</u>    | 7          | 14         | <u>16</u>   | 37          | 62        | 75          | 995     | 1004   |
| 53            | Couleur             | 2                         | <1,2           | <u>3,5R</u>    | <u>4,2R</u> | 6,9        | 10,1       | <u>13,3</u> | <u>22,5</u> | 50,1      | 69,2        | 1025    | 980    |
| 56E           | Couleur             | 10                        | <5             | <5             | <5          | <5         | <u>7</u>   | <u>7</u>    | 28          | 61        | 69          | 930     | -      |
| 58            | Couleur             | 5                         | 11             | <u>16</u>      | <u>12</u>   | <u>11R</u> | <u>17R</u> | <u>25R</u>  | 38          | 76        | 72          | 980     | 990    |
| 94            | Couleur             | 5                         | <5             | <5             | <5          | <u>8</u>   | 13         | 13          | 36          | 64        | 73          | 1100    | 960    |
| 01            | Hydrure             | 0,5                       | 0,5            | 1,1            | 1,9         | 6,4        | 11,6       | 13          | 30          | 58        | 70          | 920     | 970    |
| 04            | Hydrure             | 0,2                       | <0,2           | 1,10           | 2,10        | 6,60       | 11,50      | 12,80       | 32,20       | 64        | 71          | -       | -      |
| 08            | Hydrure             | 1,0                       | <1,0           | 1,3            | 2,0         | 6,3        | 11,8       | 12,4        | 32,3        | 69,6      | 82,0        | 1154    | 925    |
| 09            | Hydrure             | 0,1                       | <0,1           | 1,0            | 2,0         | 6,5        | 12         | 14          | 33          | 68        | 68          | 882     | -      |
| 14            | Hydrure             | 0,1                       | <0,1           | 1,0            | 2,1         | 6,0        | 10         | 11          | 28          | 60        | 65          | 1000    | 1000   |
| 19            | Hydrure             | 0,2                       | <0,2           | 1,3            | 2,2         | 6,1        | 11         | 12          | 34          | 66        | 67          | 1000    | -      |
| 34            | Hydrure             | 2                         | <2             | 2,5            | 6,0         | 11,0       | 12,0       | 28,5        | 58,0        | 60,0      | 60,0        | 907     | 872    |
| 46            | Hydrure             | 1,0                       | <0,4           | <u>&lt;0,4</u> | 1,6         | <u>4,5</u> | 8,5        | 11,6        | 37          | 58        | 71          | 950     | 900    |
| 47            | Hydrure             | 1,0                       | <1             | <1             | 1           | 5          | 10         | 11          | 30          | 67        | 72          | 1000    | 750    |
| 47d           | Hydrure             | 1,0                       | <1             | <1             | 2           | 6          | 12         | 12          | 32          | 56        | 66          | 1000    | 800    |
| 50            | Hydrure             | 1,0                       | <0,5           | 1,3            | 2,4         | 7,2        | 12,2       | 13,3        | 33,1        | 66,8      | 69,6        | 870     | 834    |
| 51a           | Hydrure             | 2,0                       | <2             | <2             | 2           | 6          | 10         | 12          | 28          | 54        | 57          | 975     | -      |
| 51b           | Hydrure             | 1,0                       | <0,2           | 1,0            | 1,8         | 5,9        | 9,8        | 12          | 32          | 63        | 71          | 980     | 990    |
| 51c           | Hydrure             | 0,2                       | <0,2           | 1,0            | 2,0         | 6,5        | 12,2       | 13,0        | 31          | 61        | 72          | 920     | 880    |
| 57            | Hydrure             | 1,0                       | 1,2            | <u>1,8</u>     | 2,7         | 6,6        | 12,4       | 13,2        | 32,2        | 62,8      | 67,1        | 852     | 850    |
| 74            | Hydrure             | 100                       | <u>9±6</u>     | <u>10±6</u>    | <u>10±6</u> | <10        | 12±6       | <u>15±6</u> | 32±7        | 63±9      | <u>46±8</u> | 1030±80 | 970±80 |
| 87            | Hydrure             | 0,5                       | <0,5           | 0,9            | 1,8         | 7,0        | 10,5       | 14,0        | 35,0        | 70,0      | 70,0        | 830     | -      |
| 89            | Hydrure             | 4,0                       | <4             | <4             | <4          | 7          | 13         | 13          | 33          | 60        | 64          | 960     | 1040   |
| 90            | Hydrure             | 10                        | <5             | <5             | <5          | 5,2        | 9,5        | 10,8        | 28,5        | 52,6      | 64,6        | 990     | 970    |
| 26            | HGA                 | 5                         | 18             | <5             | <u>5</u>    | <u>12R</u> | 14         | 12          | 30          | 51        | 62          | 1030    | 1020   |
| 56            | HGA                 | 10                        | 0              | <u>11</u>      | <u>11</u>   | <u>17</u>  | <u>22R</u> | <u>21R</u>  | <u>45R</u>  | <u>80</u> | <u>87</u>   | 987     | 1026   |
| 10            | Plasma              | 1,0                       | <50            | <50            | <50         | <50        | <50        | <50         | <u>56R</u>  | <u>79</u> | <u>88</u>   | -       | 1100   |

|                                   | Échantillons § |      |      |      |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                   | 1              | 2    | 3    | 4    | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| Valeurs de référence, ppb         | 0              | 1,1  | 2,1  | 6,1  | 11,1  | 12,1  | 31,1  | 61,1  | 67,1  | 1000  |
| Valeurs médianes, ppb             | -              | 1,1  | 2,0  | 6,5  | 11,55 | 12,6  | 32,0  | 61,0  | 69,6  | 970,0 |
| $\bar{x}$ , Valeurs moyennes, ppb | -              | 1,15 | 2,04 | 6,48 | 11,25 | 12,48 | 31,17 | 62,29 | 69,67 | 952,5 |
| S, Écart types, ppb               | -              | 0,25 | 0,39 | 0,93 | 1,65  | 1,06  | 3,86  | 8,13  | 7,18  | 77,83 |
| C.V., Coefficient de variation    | -              | 21,7 | 19,1 | 14,4 | 14,7  | 8,5   | 12,4  | 13,0  | 10,3  | 8,2   |
| Erreur moyenne, ppb               | -              | -    | 0,06 | 0,38 | 0,15  | 0,38  | 0,07  | 1,19  | 2,57  | 47,5  |
| Erreur moyenne relative (%)       | -              | -    | 2,9  | 6,2  | 1,4   | 3,1   | 0,2   | 2,0   | 3,8   | 4,7   |
| Récupération (%)                  | -              | -    | 97   | 106  | 101   | 103   | 100   | 102   | 104   | 95    |

\* Labo 43a = dosages colorimétriques standard d'As; 43b = dosages à bas niveaux par procédés d'enrichissement; Labos 52E et 56E = résultats expérimentaux fournis seulement; le Labo 47 a analysé les échantillons tels quels, alors que le 47d a analysé les échantillons traités; les Labos 51a, 51b et 51c sont 3 laboratoires différents.

† «Couleur» réfère au dosage colorimétrique des ions complexes d'arsenic dans la solution. «Hydrures» réfère au dosage par absorption atomique des arsines gazeuses produites par divers appareils. «HGA» = dosage par absorption atomique de solutions contenant de l'As et du Se, à partir d'un dispositif d'atomisation à four de graphite.

‡ Le nombre donné représente la concentration la plus basse en ppb rapportée couramment par chaque laboratoire.

§ Les résultats étiquetés R sont des résultats divergents. Les résultats extérieurs à l'intervalle  $\bar{x} \pm 2S$  sont soulignés.

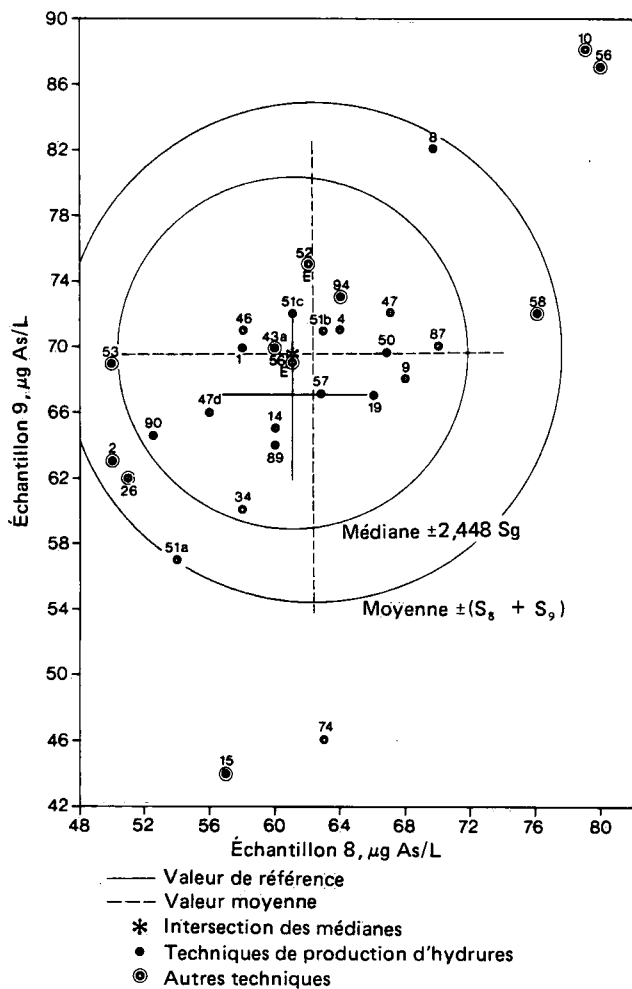


Figure 6. Graphique des résultats des paires d'échantillons 8 et 9 d'arsenic.

sélénium est employé ici d'une façon analogue pour évaluer les données portant sur la teneur en arsenic. Les résultats ainsi classés sont résumés dans la dernière colonne de la note du laboratoire au tableau 6. Trois notes se situent en dehors de l'intervalle critique ou acceptable, soit 29 à 145. La note 26,5 (Labo 2) indique que les résultats analytiques sont en général faibles, ce qui est exact si l'on se reporte au tableau 5 et aux figures 4-6. Les notes 167 et 158 des Labos 56 et 58 indiquaient plusieurs résultats analytiques élevés (tableau 5), considérés comme inacceptables selon plusieurs méthodes (tableau 6), ce que les figures 4-6 illustrent.

Neuf laboratoires ont effectué le dosage d'As par la méthode du diéthylthiocarbamate d'argent (calculs colorimétriques). Même si 8 de ces 9 laboratoires, ont obtenu un ou plusieurs résultats suspects possibles (partie supérieure du tableau 6), cette méthode présente néanmoins certains avantages. Fondamentalement, tous les laboratoires sauf trois (Labos 2, 94 et 43b) ont utilisé la

méthode décrite à la section «Méthodes standard».<sup>10</sup> Ces trois laboratoires ont suivi certaines étapes supplémentaires qui semblent avoir fourni dans l'ensemble de meilleures données. Le Labo 2 a tout d'abord mis les échantillons et les étalons à l'autoclave avec du persulfate de potassium avant de passer à l'étape de réduction; on a conclu (tableau 6) qu'il n'avait aucun résultat éloigné, aucun des résultats individuels inacceptables et seulement une paire de résultats inacceptables, située juste à l'extérieur de la limite d'acceptabilité (figure 5). Bien que ce laboratoire présente une note de classement en dehors de la marge critique, celle-ci se situe juste au-dessous du seuil (soit 26,5 par rapport à 29). Ainsi, il peut fournir des résultats individuels acceptables, mais ces derniers se situent invariablement au seuil de la marge acceptable. Cette constatation illustre bien la nécessité d'utiliser plusieurs méthodes d'évaluation combinées afin de déterminer le mieux possible le rendement des laboratoires. Toutefois, il est à noter ici que l'étape d'oxydation introduite dans la méthode semble donner d'assez bons résultats par rapport à d'autres données et ont fourni au moins deux résultats éloignés et des résultats individuels combinés inacceptables (tableau 6).

Le Labo 94 a également utilisé une étape d'oxydation supplémentaire avec les acides perchlorique, sulfurique et nitrique, obtenant ainsi des résultats jugés acceptables, à l'exception de celui de l'échantillon 4 situé juste en dehors de la limite supérieure de la marge acceptable, soit 7,41 ppb par rapport à 8 ppb (tableaux 5 et 6). Le Labo 43b, qui a utilisé un procédé d'enrichissement par coprécipitation d'arsenic avec l'hydroxyde ferrique à un pH de 7-8<sup>10</sup> pour l'analyse des 6 premières solutions n'a obtenu aucun résultat éloigné ou inacceptable. Par ailleurs, le Labo 43a homologue a utilisé la méthode standard telle quelle<sup>11</sup> et a obtenu 5 résultats correspondants jugés inacceptables. De plus, le Labo 58 qui a employé cette méthode sans aucun changement s'est vu attribuer trois résultats éloignés, cinq résultats individuels inacceptables, deux paires inacceptables et une note de classement située en dehors de la marge acceptable. Tout ceci semble par conséquent impliquer que l'étape d'oxydation ou d'enrichissement supplémentaire introduite dans la méthode d'origine aide à améliorer les dosages d'arsenic.

Les autres analyses ont été effectuées par émission atomique (plasma d'argon à couplage inductif — Inductively Coupled Argon Plasma, ICAP), par absorption atomique avec dispositif d'atomisation à four de graphite (HGA) et par absorption atomique avec divers dispositifs de production d'hydrures. Plusieurs résultats analytiques obtenus par ICAP et HGA sont considérés comme douteux (partie supérieure du tableau 6), alors que la plupart de ceux obtenus par les méthodes de production d'hydrures sont acceptables (partie inférieure du tableau 6).



Tableau 6. Résumé de l'évaluation du dosage de l'arsenic dans les échantillons 2-9

| N <sup>o</sup> du labo* | Méthode†    | Nombre de résultats divergents dans les échant. 2-9 | Nombre de rés. ind. inacceptables dans les échant. 2-9 | Nombre de paires de rés. inacc.      |                        | Note du labo (intervalle acceptable = 29-145) |
|-------------------------|-------------|---|--|--------------------------------------|------------------------|---|
|                         |             |   |  | Greenberg <i>et al.</i> <sup>8</sup> | Somme des écarts types |   |
| 2                       | NH, couleur | 0   | 0 sur 8  | 2 sur 2                              | 1 sur 2                | 26,5  |
| 8                       | H           | 0   | 0 sur 8  | 1 sur 3                              | 0 sur 3‡               | 112,0   |
| 10                      | NH, plasma  | 1   | 3 sur 3  | 1 sur 1                              | 1 sur 1                | données insuffisantes                         |
| 15                      | NH, couleur | 1   | 4 sur 8  | 2 sur 3                              | 2 sur 3                | 46,0  |
| 26                      | NH, HGA     | 1   | 2 sur 8  | 1 sur 2                              | 0 sur 2                | 78,0  |
| 43a                     | NH, couleur | 0   | 5 sur 8  | 2 sur 3                              | 2 sur 3                | 127,5   |
| 46                      | H           | 0   | 2 sur 8  | 1 sur 2                              | 1 sur 2                | 63,5  |
| 51a                     | H           | 0   | 0 sur 8  | 1 sur 2                              | 0 sur 2‡               | 37,5  |
| 52E                     | NH, couleur | —   | 3 sur 8  | 2 sur 3                              | 2 sur 3                | 138,5   |
| 53                      | NH, couleur | 2   | 3 sur 8  | 2 sur 3                              | 1 sur 3                | 67,5  |
| 56                      | NH, HGA     | 3   | 8 sur 8  | 3 sur 3                              | 3 sur 3                | 167,0   |
| 56E                     | NH, couleur | —   | 2 sur 5  | 1 sur 2                              | 1 sur 2                | 37,0  |
| 57                      | H           | 0   | 1 sur 8  | 1 sur 3                              | 1 sur 3                | 102,0   |
| 58                      | NH, couleur | 3   | 5 sur 8  | 3 sur 3                              | 2 sur 3                | 158,0   |
| 74                      | H           | —   | 4 sur 8  | 2 sur 3                              | 2 sur 3                | ne s'applique pas                             |
| 94                      | NH, couleur | 0   | 1 sur 8  | 0 sur 2                              | 0 sur 2‡               | 131,5   |
| 47                      | H           | 0   | 1 sur 8  | 1 sur 3                              | 1 sur 3                | 70,0  |
| 1,4                     | H           | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | 81,5, 101,5                                   |
| 9,14                    | H           | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | 111, 44,5                                     |
| 19,34                   | H           | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | 78,5, 50,0                                    |
| 43b                     | NH, couleur | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | données insuffisantes                         |
| 47d                     | H           | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | 64,5  |
| 50,51b                  | H           | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | 121, 73                                       |
| 51c,87                  | H           | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | 101, 120                                      |
| 89,90                   | H           | 0   | 0  | 0                                    | 0                      | 97,5 29,5                                     |
| 8‡, 51a‡                | H           |   |  |                                      |                        | 112, 37,5                                     |
| 94‡                     | NH, couleur |   |  |                                      |                        | 131,5   |

\* Les laboratoires qui ont obtenu un ou plusieurs résultats douteux sont regroupés dans la partie supérieure du tableau et les laboratoires dont tous les résultats sont considérés comme acceptables sont regroupés plus bas.

† H = techniques de production d'hydrures (par absorption atomique). NH = méthodes sans hydrures, autres que H.

‡ Tous les résultats rapportés par les laboratoires 8, 51a et 94 sont considérés comme acceptables dans leur ensemble.

Quinze participants sur dix-neuf qui ont utilisé des techniques avec hydrures ont obtenu des résultats acceptables et sont groupés au bas du tableau 6 avec deux laboratoires (sur neuf) qui ont employé des procédés colorimétriques. Dans l'ensemble, le dosage d'arsenic par atomisation d'arsines produites par différents dispositifs convient mieux aux analyses de nos échantillons d'eau.

#### Effet de matrice et interactions chimiques

Lors d'une récente étude comparative,<sup>5</sup> on a constaté que la disparité des résultats relatifs au sélénium et à l'arsenic était due principalement à la matrice complexe d'échantillons d'eau souterraine, et, dans une certaine mesure, à l'interaction entre les ions inorganiques et la libération incomplète des hydrures. Les échantillons d'eau analysés présentaient une conductivité élevée avec des valeurs atteignant 20 000  $\mu\text{S}/\text{cm}^*$ . De plus, la concentration

de Se et d'As dans les échantillons à dosage acceptable était également élevée, soit de 832 à 1309  $\mu\text{g Se}/\text{L}$  et de 106 à 676  $\mu\text{g As}/\text{L}$ . Confrontés à ces concentrations élevées de Se et d'As, bon nombre de participants à cette étude qui ont dilué 10 fois nos échantillons contenant 60  $\mu\text{g d'As}$  ou de Se par litre afin de se trouver dans leur intervalle de travail, auraient certainement dilué la plupart de ces échantillons d'eau souterraine 100 fois avant de les analyser. Ce facteur de dilution aurait alors réduit de façon importante la matrice de l'échantillonnage jusqu'à un niveau de complexité comparable à celui de l'eau de Hamilton Harbour utilisée pour cette étude. L'eau de Hamilton Harbour possède une conductivité de 511  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ainsi qu'une capacité élevée de formation d'ions complexes, signe d'une teneur élevée en substances organiques.<sup>12</sup> Les résultats d'évaluation de cette étude comparative indiquent que la plupart des méthodes avec hydrures permettent d'obtenir des données analytiques acceptables à partir de tous les échantillons y compris les solutions non diluées de Hamilton Harbour (contenant des ajouts dosés de 1 à 11

\*Remarque:  $\mu\text{mhos}/\text{cm} = \mu\text{S}/\text{cm}$  (microsiemens par centimètre)

ppb d'As et de Se), qui peuvent ainsi libérer de façon satisfaisante des hydrures. Il paraît donc raisonnable de supposer que ces méthodes peuvent, par dilution, permettre l'analyse des échantillons d'eau souterraine malgré leur matrice complexe. Il s'ensuit que l'insuffisance constatée<sup>5</sup> des méthodes avec hydrures ne provient pas principalement de la seule matrice complexe ou d'une libération incomplète des hydrures, mais aussi, peut-être, de l'interaction de certains ions inorganiques spécifiques.

Dans le cas des techniques manuelles et automatiques de production d'hydrures,<sup>13,14</sup> on a constaté une interaction significative des nitrates lors de l'analyse du sélénium et de l'arsenic. Notre laboratoire signale des interactions avec l'arsenic inorganique et surtout lors de l'analyse du sélénium dans des échantillons d'eau acidulée au HNO<sub>3</sub>, effectuée au moyen de méthodes automatiques de production d'hydrures.<sup>15-17</sup> Par conséquent, en ce qui concerne l'arsenic et le sélénium, nos échantillons servant au contrôle mensuel inter-régional de la qualité ne sont pas stabilisés avec cet acide, mais plutôt conservés à une température de 4°C jusqu'au moment de l'analyse. La stabilisation à basse température est acceptable mais peu pratique selon Cheam et Agemian,<sup>16,17</sup> qui trouvent qu'un stabilisant de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 % (v/v):

- a) ne crée aucune interaction avec les 3 collecteurs<sup>15,17</sup> de production d'hydrures;
- b) empêche la croissance d'algues;
- c) stabilise les échantillons d'As et de Se à la température de la pièce pendant au moins 4 mois.

De plus Goulden<sup>18</sup> ne recommandait pas l'acide nitrique mais plutôt les acides phosphorique et sulfurique comme stabilisants pour le dosage par absorption atomique du sélénium et de l'arsenic, respectivement. C'est pourquoi, d'après l'étude précédente de l'effet de dilution, de l'interaction chimique et du rendement supérieur des méthodes d'absorption atomique par production d'hydrures, et étant donné que Dreesen *et al.* acidulent à l'acide nitrique leurs échantillons servant à l'étude comparative, il est possible que ce produit chimique ait contribué d'une façon plus significative que prévue avec la matrice complexe, aux difficultés présentées par les méthodes utilisant les hydrures.<sup>5</sup>

#### Fonctions de précision

Pour l'arsenic, l'écart type satisfaisant en termes de concentration s'échelonnant jusqu'à 70 µg/L s'énonce ainsi:

$$S(\text{As}) = 0,149 + 0,113 (\text{concentration})$$

avec un écart quadratique moyen (RMSD)<sup>19</sup> de 0,6 ppb d'As. Quant au sélénium, l'expression linéaire est:

$$S(\text{Se}) = 0,30 + 0,078 (\text{concentration})$$

avec un RMSD de 1,1 ppb de Se. Cependant, on notera que l'équation suivante représente une meilleure évaluation des résultats de cette étude comparative en donnant un plus petit écart quadratique moyen de 0,4 ppb de Se:

$$S(\text{Se}) = 0,478 - 0,0679 (\text{conc.}) + 0,009867 (\text{conc.})^2 - 0,0001184 (\text{conc.})^3$$

Cette expression polynomiale du troisième degré donne aussi une bonne concordance avec les écarts typés relatifs d'As et de Se, mieux encore que la forme linéaire ou la forme quadratique.

#### CONCLUSIONS

1. Plus de 50 % des participants ont utilisé la technique d'absorption atomique par atomisation d'hydrures pour doser le sélénium et l'arsenic dans les échantillons d'eau; 80 % atomisent les séléniures et 60 % atomisent les arsines.
2. Au cours de l'étude, les méthodes avec hydrures se sont avérées supérieures car elles ont permis d'obtenir des résultats plus sûrs que la colorimétrie, l'émission atomique et l'absorption atomique utilisant un dispositif d'atomisation au graphite.
3. Une étape d'enrichissement ou d'oxydation, incorporée avant l'étape de réduction de la méthode colorimétrique originale pour l'arsenic, semble nécessaire afin d'améliorer les dosages d'As.
4. Quelques laboratoires ont obtenu des résultats acceptables à un niveau donné de concentration mais pas nécessairement à d'autres niveaux. Il s'ensuit que le rendement d'un laboratoire ne peut être évalué de façon satisfaisante si l'on se base sur une seule paire d'échantillons semblables, encore moins sur un seul échantillon.
5. La limite d'acceptabilité définie par la somme des écarts types de deux échantillons très semblables est légèrement plus «tolérante» que celle définie par Greenberg *et al.*<sup>8</sup> Ainsi, on obtient 10 paires acceptables de plus dans les graphiques des résultats de 6 paires d'échantillons.
6. Les diverses méthodes d'évaluation se complètent entre elles et assurent une bonne évaluation finale de

la capacité et du rendement des participants. Des laboratoires se servant des méthodes de production d'hydrures, 70 % et 80 % ont obtenu de très bons résultats pour le dosage de sélénium et d'arsenic respectivement, dans plusieurs échantillons d'eau stabilisée avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 % (tableaux 4 et 6).

## REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement les laboratoires participants cités en appendice.

## RÉFÉRENCES

1. National Research Council of Canada. 1978. Effects of arsenic in the Canadian environment. NRCC No. 15391.
2. Gagan, E.W. 1979. Dégagements d'arsenic et techniques anti-pollution: opérations de grillage du minerai aurifère. Environnement Canada, Service de la protection de l'environnement. Rapport EPS 3-AP-79-5 (septembre 1979).
3. *The Canada Gazette*, 6443 (1979).
4. Frost, D.V. 1978. Arsenic's nutritional value. Chem. Eng. News, Dec. 4, page 2.
5. Dreesen, D.R., Gladney, E.S. and Owens, J.W. 1979. Interlaboratory comparison of arsenic, molybdenum and selenium analyses from uranium mill tailings. J. Water Pollut. Control Fed. 51 (10): 2447.
6. Youden, W.J. and Steiner, E.H. 1975. Statistical Manual of the AOAC. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.
7. Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics, 11(1): 1.
8. Greenberg, A.E., Moskowitz, N., Tamplin, B.R. and Thomas, J. 1969. Chemical reference samples in water laboratories. J. Am. Water Works Assoc., 61:599.
9. Greenberg, A.E. 1961. Use of reference samples in evaluating water laboratories. Public Health Reports, 76: 783.
10. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1975. 14th Edition, Am. Public Health Assoc., Am. Water Works Assoc., Water Pollut. Control Fed.
11. Theil, R. and Carpentier, G. 1970. Dosage photométrique de traces d'arsenic dans les eaux naturelles. Bull. Centre Rech. Pau SNPA 243-246.
12. Cheam, V., Mudroch, A., Sly, P.G. and Lum-Shu-Chan, K. 1976. Examination of the elutriate test, a screening procedure for dredging regulatory criteria. J. Great Lakes Res. 2: 272.
13. Pierce, F.D. and Brown, H.R. 1976. Inorganic interferences study of automated arsenic and selenium determination with atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. 48(4): 693.
14. Pierce, F.D. and Brown, H.R. 1977. Comparison of inorganic interferences in atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium. Anal. Chem. 49: 1417.
15. Goulden, P.D. and Brooksbank, P. 1974. Automated atomic absorption determination of arsenic, antimony and selenium in natural waters. Anal. Chem. 46: 1431.
16. Cheam, V. and Agemian, H. 1980. Preservation and stability

of inorganic selenium compounds at ppb levels in water samples. Anal. Chim. Acta, 113: 237.

17. Cheam, V. and Agemian, H. 1980. Preservation of inorganic arsenic species at µg/L levels in water samples. Analyst, 105 (1253): 737.
18. Goulden, P.D. 1978. Environmental Pollution Analysis. Heyden and Son Inc., Philadelphia.
19. Cheam, V., Farnham, S.B., and Christian, D.S. 1970. Vapor phase association of methanol. Vapor density evidence for trimer formation. J. Phys. Chem. 74: 4157.

## AUTRES PUBLICATIONS DE RAPPORTS D'ÉTUDES INTER-LABORATOIRES

- Traversy, W.J. and R.W. Wales. 1979. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. *Série des rapports généraux, n° 12*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa (Ontario).
- Wales, R.W. and W.J. Traversy. 1972. Interlaboratory quality control study No. 2: total phosphate, organic nitrogen, nitrate nitrogen and organic carbon. *Série des rapports généraux, n° 19*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa (Ontario).
- Wales, R.W. and D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 3: copper, chromium, lead, manganese and zinc. *Série des rapports généraux, n° 21*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. and R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 4: arsenic, cadmium, cobalt, mercury and nickel. *Série des rapports généraux, n° 25*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Wales, R.W. and D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 5: chromium, iron, molybdenum and vanadium. *Série des rapports généraux, n° 26*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. 1974. Interlaboratory quality control study No. 6: specific conductance, pH, colour and residue. *Série des rapports généraux, n° 28*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. and R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. *Série des rapports généraux, n° 30*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. and R.W. Wales. 1975. Interlaboratory quality control study No. 9: copper, cadmium, aluminum, strontium and mercury. *Série des rapports généraux, n° 34*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

- McGirr, D.J. 1975. Interlaboratory quality control study No. 10: turbidity and filterable and nonfilterable residue. *Série des rapports généraux, n° 37*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. and J. Carron. Interlaboratory quality control study No. 11: boron, fluoride and silica. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.
- Carron, J.M. and K.I. Aspila. 1976. Interlaboratory quality control studies Nos. 12 and 13: aluminum, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, iron, manganese, nickel and zinc. *Série des rapports généraux, n° 44*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Carron, J.M. and K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. *Série des rapports généraux, n° 51*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 15: total phosphorus in natural waters. *Série des rapports généraux, n° 52*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 16: total mercury in natural waters. *Série des rapports généraux, n° 53*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. and J.M. Carron. Interlaboratory quality control studies Nos. 17 and 20: PCBs in standards and sediment extracts. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.
- Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 18: total mercury in sediments. *Série des rapports généraux, n° 61*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 19: total mercury in water, low-level concentrations. *Série des rapports généraux, n° 62*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 21: cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc in water. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.
- Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 22: mercury in analytical reference sediment WQB-1. Environnement Canada (rapport en préparation).
- Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 23: metals in analytical reference sediment WQB-2. Environnement Canada (rapport en préparation).
- Agemian, H. and A.S.Y. Chau. 1980. Interlaboratory quality control study No. 24: Analysis of eight acid herbicides in natural fresh water. *Série des rapports généraux, n° 67*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Lee, H.B. and A.S.Y. Chau. Interlaboratory quality control study No. 25: polychlorinated biphenyls in wet sediments. Environnement Canada (rapport en préparation).

#### ÉTUDES INTER-LABORATOIRES PROJETÉES

- Lee, H.B. and A.S.Y. Chau. Interlaboratory quality control study No. 27: polychlorinated biphenyls in naturally contaminated dry sediments.
- Aspila, K.I. and Haig Agemian. Interlaboratory quality control study No. 28: arsenic and selenium in soils and sediments.
- Cheam, V. and A.S.Y. Chau. Interlaboratory quality control studies Nos. 29 and 30: Major ions in water.

## APPENDICE

### LISTE DES PARTICIPANTS

#### *Pêches et Environnement Canada, Service de la gestion de l'environnement*

- Région de l'Atlantique, Laboratoire de la direction de la qualité des eaux (Moncton)
- Région de l'Ontario, Direction de la qualité des eaux, Laboratoire de chimie inorganique (Burlington)
- Région du Pacifique et du Yukon, Laboratoire de la direction de la qualité des eaux (Vancouver)
- Région de l'Ouest, Direction de la qualité des eaux, Laboratoire (Calgary)

#### *Pêches et Environnement Canada, Service de la protection de l'environnement*

- Centre technique de la pollution de l'air (Ottawa)
- Région de l'Atlantique, Direction des services environnementaux (Halifax)
- Région du Nord-Ouest, Direction des services environnementaux (Edmonton)

#### *Santé et Bien-Être social Canada, Direction des services médicaux*

- Division de la santé au travail (Ottawa)

#### *Laboratoires des gouvernements provinciaux*

- Alberta Department of the Environment, Pollution Control Laboratory (Edmonton)
- British Columbia Research Council, Division of Applied Biology (Vancouver)

Manitoba Department of Mines, Resources and Environment Management, Environmental Protection Branch (Winnipeg)

Ontario, ministère de l'Environnement, Laboratoire régional de Thunder Bay (Thunder Bay)

Ontario, ministère de l'Environnement, Inorganic Trace Contaminants Section (Rexdale)

Ontario, ministère des Ressources naturelles, Laboratoires des sciences de la Terre (Toronto)

Saskatchewan Department of Public Health, Provincial Laboratories (Regina)

Service de la protection de l'environnement, Ministère de l'Environnement, Complexe scientifique (Ste-Foy)

#### *Laboratoires industriels et consultants*

- Acres Consulting Services (Niagara Falls, Ontario)
- Beak Consultants Ltd. (Mississauga, Ontario)
- CAN TEST Ltd. (Vancouver, Colombie-Britannique)
- Chemex Labs Ltd. (Calgary, Alberta)
- Chemical and Geological Laboratories (Edmonton, Alberta)
- Domtar Ltée (Senneville, Québec)
- Enviroclean Ltd. (London, Ontario)
- Mines Noranda Ltée (Noranda, Québec)
- Powell Analytical Consulting & Services (Calgary, Alberta)
- Shell Canada Resources Ltd. (Calgary, Alberta)

Environment Canada Library, Burlington



3 9055 1017 2676 7